

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56104902
PUBLICATION DATE : 21-08-81

APPLICATION DATE : 26-01-80
APPLICATION NUMBER : 55007959

APPLICANT : KIMITSU KAGAKU KENKYUSHO:KK;

INVENTOR : KOBAYASHI MITSUGI;

INT.CL. : C08B 37/04

TITLE : PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE HIGH-MOLECULAR WEIGHT COMPOUND

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled compd. without the necessity of a filtration step, by a method wherein a fine powder of brown algae is dissolved in an alkaline liquid, an acid is added to the resulting liquid or a bivalent or polyvalent metal salt other than Mg is added to the liquid to obtain a precipitate, and a compd. composed mainly of an alkali metal alginate is produced from the precipitate by a conventional method.

CONSTITUTION: Brown algae is pulverized to a particle size of 100 mesh or above. The resulting powder is dissolved in an alkaline liquid having a pH of 9 or higher. An acid is added to the resulting alkaline liquid to precipitate alginic acid. Alternatively, a bivalent or polyvalent metal salt other than Mg is added to said liquid to precipitate a water-insoluble metal salt of alginic acid. Then a compd. composed mainly of an alkali metal alginate is produced from the precipitate by a conventional method. In this way, a product which can be used as well as the purified alkali metal alginate, can be obtd. at low cost without the necessity of a filtration step.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—104902

⑨ Int. Cl.³
C 08 B 37/04

識別記号

庁内整理番号
6755—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 水溶性高分子化合物の製造法

⑮ 特 願 昭55—7959

⑯ 出 願 昭55(1980)1月26日

⑰ 発 明 者 笠原文雄
富津市千種新田570番地

⑱ 発 明 者 黒岩功允
富津市大堀1029君津化学工業株
式会社青堀工場内

⑲ 発 明 者 笠原万平
富津市大堀1029君津化学工業株
式会社青堀工場内

⑳ 発 明 者 高村正敏
富津市大堀1029君津化学工業株
式会社青堀工場内

㉑ 発 明 者 塚本清
富津市大堀1029君津化学工業株
式会社青柳工場内

㉒ 発 明 者 小林貢
富津市大堀1029君津化学工業株
式会社青堀工場内

㉓ 出 願 人 株式会社君津化学研究所
東京都千代田区内神田2—15—
4

明 細 書

発明の名称

水溶性高分子化合物の製造法

特許請求の範囲

次の工程、即ち、

1. 褐藻類を100 mesh以上に微粉砕する。
2. 次に、pH 9以上のアルカリにより溶解する。
3. この溶解液に酸を加えてアルギン酸を析出沈殿させる。あるいは、Na以外、二価以上の金属塩を加えて、水不溶性アルギン酸金属塩を沈殿させる。
4. 得たる沈殿より一般アルギン酸アルカリの製造法に従って、アルギン酸アルカリを主成分とする化合物を製造する。

を経ることを特徴とする水溶性高分子化合物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、水溶性高分子化合物の製造法に係るものである。

本発明は、工業的に極めて安価に、アルギン酸

アルカリを主成分とする化合物を製造する方法に係るものである。

アルギン酸アルカリの製法として現在一般的に行われているものは、次の如くである。

1. 褐藻類を水洗する。
2. 稀酸に浸漬してアルギン酸を遊離させる。
3. アルカリにより溶解する。
4. 稀酸に過する。
5. 溶液に酸を加えて、アルギン酸を析出沈殿させる。
6. アルギン酸ゲルを脱水する。
7. アルギン酸を有機親水性溶媒中で、アルカリにより中和する。
8. 脱水、干そう、製粉する。

上記は、所謂酸法と称するもので、このほかに、Ca法と称するものがあり、又、中和に有機溶媒を使用しない方法等がある。

併し、何れの方法によっても、上記の3、4の工程は避けられない。ところが、海藻の溶解した液は、ろ過のためには

1. 極めて粘稠である。
2. 浮游がきわめて親水性である。
3. 浮游が塑性を持っている。
4. 浮游が不定形である。
5. 浮游と溶液との比重差が極めて小さい。

等の懸条件を持っている。そのため、実際作業には、アルギン酸アルカリ濃度を0.2～0.5%に稀釈した後、浮遊している。又、このように浮遊濃度が低いため、直接有機溶媒によって析出沈殿させることは、経済的に困難で、したがって、浮遊に酸を加えて遊離アルギン酸を沈殿析出させるか、あるいは、MR以外の二価以上の金属塩を加えてアルギン酸の水不溶性金属塩を生成させて沈殿させるか、の二つなきことになっている。

このように、浮遊操作が非常に困難であるためアルギン酸アルカリの製造原価を著しく高価なものにしている。のみならず再沈殿の処理によってアルギン酸の質の低下をもたらしている。

そこで当然の発想として、浮遊工程を省いたという考えが起きてくる。この発想に基いて多く

らの欠点のないアルギン酸を得ようとして種々研究の結果、本法を完成したものである。

本発明の方法は、次の工程によって処理する。

1. 原藻を最初に100 mesh以上に微粉砕する。
2. 次にこれをpH 9以上のアルカリ液により溶解する。
3. この溶解液に酸を加えてアルギン酸を析出沈殿させる。あるいは、MR以外の二価以上の金属塩を加えて水不溶性アルギン酸金属塩を沈殿させる。
4. 得たる沈殿より一般アルギン酸アルカリの製法に従って、アルギン酸アルカリを主成分とする化合物を製造する。

以上の工程において、従来の一般製法と異なる点は、

1. 原藻を最初に100 mesh以上に微粉砕すること。
2. pH 9以上のアルカリ液により溶解すること。
3. 浮遊工程を省いていること。

の方法が試みられてきた。例えば、海藻を微粉末として、これに溶解剤を配合し、使用に当たって水を加えてアルギン酸アルカリを生成させる、というように最も簡単な方法から始まって、浮遊工程を省こうとする多くの方法が試みられたが、今まで成功した例がない。

しからば不成功の理由は何か、というと、今日アルギン酸アルカリの最も大きな用途は染色用糊料であるが、この浮遊工程を省いたものを染色用糊料とした場合に例をとると、

1. 均一に染色されず、スベックを生じ易い。
2. 溶液性状がなめらかでなく、アルギン酸アルカリの最も特長であるニュートンフローに近い溶液性状が得られない。
3. カラバリューが低い。
4. 染色時の、のりつきが悪い。
5. 染色時の、スクリーンの目づまりが生ずる。
6. ノリ落ちが悪い。

等である。

本発明者等は、浮遊工程を省いて、尚且つこれ

である。

本発明の方法によるアルギン酸アルカリは当然不純物として、25～40%の表皮、繊維素等を含むが、これを染色糊料として用いた場合、先に述べた欠点がすべて解決され、次のようなすぐれたものとなった。

1. 均一に染色され、スベックを生じない。
2. 溶液がなめらかで、ニュートンフローに近い。
3. カラバリューが高い。
4. 染色時の、のりつきが良い。
5. スクリーンの目づまりを生じない。
6. ノリ落ちが良い。

何故このように改良されたか、その原因は、前記したように、

1. 最初に微粉砕すること。
 2. pH 9以上のアルカリ液により溶解すること。
- の二点である。これによって次のような作用が生ずる。

1. 海藻中のラミナリンは陸上植物の澱粉に相

当する貯蔵物質であるが、これは水難溶性であって微粉碎することによって始めて除去されること。

2. 海藻中のヘミセルローズが殆どアルカリセルローズとなって、可溶化し除去されること。
3. 海藻中のアルギン酸は細胞間膜物質であって、主としてカルシウム塩として存在しているが、微粉であるため、カルシウムは略完全に除去され、ナトリウム塩に置き換わること。
4. 蛋白質も、その殆どが可溶化し、除去されること。
5. 藻体の粘液腔道に含まれるフコイジンも良く溶出除去されること。

尚、試みに「最初に微粉碎すること」の条件を替えて、「中和、乾燥したのちに微粉碎したもの」についてテストした結果は、前記の欠点を解決することはできなかった。

又、「pH 9 以上の アルカリにより溶解するこ

と」の条件を えて、例えば「中性に近い溶解剤で溶解したもの」についてテストした結果も、前記の欠点を解決することはできなかった。

これによって本発明は、「微粉碎すること」「pH 9 以上の アルカリにより溶解すること」の二つが併せ行なわれて始めて効果を発揮するものであることが判る。

本発明は、アルギン酸アルカリの製造工程中から迂回工程を省いて、しかも精製アルギン酸アルカリと全く同様に使用できるアルギン酸アルカリを主成分とする水溶性高分子化合物を製造することに成功したものであって、産業上の価値、誠に大きい。

尚、本発明実施に当って、工程中、適宜、漂白剤を使ったり、界面活性剤を添加したりしてもよい。

次に実施例を上げる。

例 1. 南米チリ産 *Durvillaea Potartum* を 100 mesh 以上に粉碎する。このもの 10 kg に 水 200 l、ソーダ灰 2 kg を加え、60℃に加温

しつつ 2 時間攪拌溶解する。次に、之に 2 N 硫酸 15 l を静かに加える。表皮、繊維等を含んだアルギン酸ゲルを得る。これを脱水したのち 50%メタノール中にて苛性ソーダにより中和する。次に、これを乾燥して製品 6.1 kg を得る。

このものを染色用糊料として、テストするに精製アルギン酸ナトリウムと全く同様に使用することができ、しかもその効果も何等劣ることがなかった。

例 2. 南アフリカ産 *Ecklonia Maxima* を、200 mesh に微粉碎する。これに水 200 l、ソーダ灰 1 kg、NaOH 500 g を加え、60℃に加熱 2 時間攪拌溶解する。以下前 1 例と同様にして製品 6.3 kg を得た。

このものを染色糊料としてテストするに、前 1 例と同様な効果を得た。

出願人 株式会社君津化学研究所
代表者 笠原文雄